

Illit és montmorillonit szerkezetváltozásainak vizsgálata infravörös spektrofotométerrel

TÖRÖK ISTVÁN

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,
Budapest*

A talajban lejátszódó folyamatok hatására különböző ásványtani változások mennek végbe, amelyek eredményeképpen a talajok ásványi része kristályosodás, amorfizálódás, bomláskeletkezés, ásványátalakulás folyamataival jellemezhető. Az agyagásványok változásai sajátos szerepet játszanak ezen talajtani folyamatok alakulásában. A talajok szikesedésének vizsgálatához ismerni kell az anyagásványok átalakulásának különböző feltételeit és ezek kihatásait a talajok adszorpciós kapacitására, duzzadóképességére, diszpergálhatóságára. A talaj agyagásványainak változásából eredően az adszorpciós komplexum változása modellkísérletekkel nyomkövethető [1]. A Ca—Na ioncsere törvényszerűségeinek tanulmányozására végzett modellkísérletek során bizonyítást nyert, az hogy ioncserével egyidőben bonyolult fiziko-kémiai, kolloid-kémiai folyamatok játszódnak le, amelyek az adszorpciós kapacitás változását eredményezik. Ezen változások okainak felderítéséhez segítséget nyújtanak a szerkezetvizsgálati módszerek által szerzett adatok.

A röntgen, infravörös, elektronmikroszkóp mérési módszerek eredményeiből következtethetünk arra, melyek azok a változások, amelyek a kristályszerkezet, a kristályosodási mérték változásából erednek és melyekre a kémiai vizsgálatok során az adszorpciós kapacitás változása utal.

A talajok, agyagásványok finomdiszperz részének vizsgálati módszertanában az infravörös spektroszkópiát a röntgen — diffrakciós vizsgálatok kiegészítő módszereként foghatjuk fel, amely a röntgen-diffrakcióval nem mérhető szerkezeti tulajdonságok meghatározására is lehetőséget nyújt [2].

A mérésnél kapott infravörös spektrum alapján az abszorpciós sávok helyének meghatározásából a mért anyag szerkezetére, kémiai kötéseire, az abszorpciós értékek megváltozásából az anyagban végbemenő szerkezeti, kémiai kötésváltozásokra kapunk adatokat [3].

Az infravörös spektroszkópia az agyagásványok vizsgálatánál különös jelentőséggel bír, mivel a jellegzetes spektrum alapján az agyagásványok azonosítása lehetővé válik, valamint a kristályrácsban végbemenő változások a spektrum alapján értelmezhetők [4].

Anyag és módszer

Illit és bentonit minták kezelését végeztük el különböző ionerősségű Ca és Na-tartalmú oldatokkal (1. táblázat).

1. táblázat

Az illit és bentonit minták kezelési adatai

(1) Minta száma		(2) Ionerősség (mol/l)	(3) Ca : Na arány
B ₁	I ₁	0,1	1 : 10
B ₂	I ₂	0,1	1 : 20
B ₃	I ₃	0,1	1 : 40
B ₄	I ₄	0,1	1 : 60
B ₅	I ₅	0,1	1 : 80
B ₉	I ₉	0,1	1 : 100
B ₆	I ₆	0,1	1 : 10
B ₇	I ₇	0,05	1 : 20
B ₈	I ₈	0,05	1 : 40
B ₁₀	I ₁₀	0,05	1 : 100

A kezelésekhöz összeállítottuk a meghatározott ionerősségű különböző Ca és Na arányú oldatokat. Az oldat több napig egyensúlyi rendszerben az agyagásvány mintán állt, majd az oldat koncentrációjának ellenőrzése után újabb oldattal hoztuk egyensúlyba a mintát. Amikor az oldat koncentrációja már nem csökkent, elválasztottuk a szilárd fázist, majd a mintát alkoholos mosás után levegőn szárítottuk és exikátorban tartottuk.

Az infravörös spektrum felvételéhez 2 mg mintát analitikai mérlegen bemértünk, 1 g spektroszkópai tisztaságú KBr-dal összekevertünk, majd 1 percig vibrációs malomban homogenizáltuk. Ezután présformába töltve 250 atm. nyomáson hidraulikus préssel pasztillává préseltük. A pasztilla átlátszó üvegszerű lesz. A minta spektrumát tiszta KBr spektrumához viszonyítva kapjuk a kiértékeléshez szükséges spektrumot. Az infravörös spektrum 2,5–25 mikron tartományban vehető fel, ami 4000–400 cm⁻¹ hullám-számnak felel meg.

A felvételeket Zeiss UR-10 típusú infravörös spektrofotométerrel készítettük el, az alábbi mérési körülmények között.

Regisztrálási sebesség	150 cm ⁻¹ /perc
Teljes kitérés idő	32 sec
Spektrum lépték	12 mm/100 cm ⁻¹
Erősítés	6
Sávszélesség	2
Időállandó	2

A mérésekhez felvettük a kezeletlen bentonit és illit spektrumát is és ehhez hasonlítottuk a kezelési minták spektrumát.

Az eredmények értékelése

Az agyagásványok infravörös spektrumának vizsgálatánál az alábbi spektrumsávokat értékeljük.

A 3700–3300 cm⁻¹ közötti sávok a hidroxil csoportok vegyértéksávját jelentik. Ennek a tartománynak különös jelentősége van az agyagásványok vizsgálatánál. Az itt található abszorpciós sávok értékéből a hidratáció mér-

tékére következtethetünk, valamint a kötött OH ionok relatív mennyiségét határozhatjuk meg. Amennyiben ebben a tartományban több abszorpciós maximumot találunk, a sávok helyzetéből és a két sáv távolságából a kristályrácsok közötti távolságra is következtethetünk.

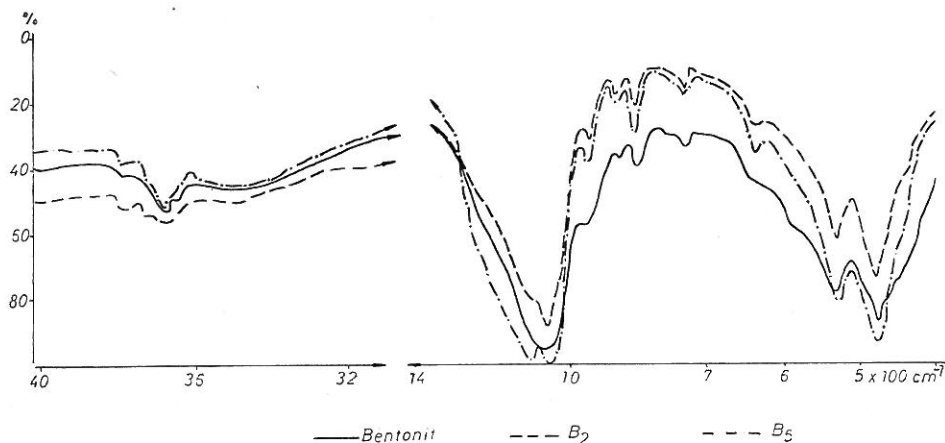
Az 1600 cm^{-1} értéknél megjelenő sáv a vízmolekulák jelenlétét bizonyítja. A dehidratáció folyamán az agyagásványoknál mindig először az itt mért abszorpciós sávoknál észlelünk jelentős változást, majd az OH abszorpciós sávoknál a fent említett hullámszámoknál.

$1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ között 1000 cm^{-1} körüli maximummal találjuk a leg-erősebb abszorpciós sávot az agyagásványok spektrumában, amely az SiO kötésnek felel meg.

A 800 cm^{-1} körüli abszorpciós sávok a Si-tetraéderekbe beépülő helyettesítő elemek kötéseire jellemzők. Az abszorpciós sáv mértékéből a helyettesítési számra következtethetünk. Ebben a tartományban a vizsgált anyagban levő kationok erősen befolyásolják a spektrumot. Az elvégzett mérések alapján a kezelt minták infravörös spektrumaiból az alábbi következtetéseket állapíthatjuk meg.

1. Bentonit minták: 0,1 ionerősségű oldattal kezelve (1. ábra).

A 3450 cm^{-1} frekvenciánál jelentkező, az OH kötésre jellemző abszorpciós sáv a sóoldattal történt kezelés hatására erősödik és újabb sávok jelennek meg ebben a tartományban. Ez azt jelenti, hogy a kötött víz és az OH csoportok mennyisége növekedett. Az abszorpciós sáv kiszélesedése az OH csoportok, valamint más csoportok közötti inter és intramolekuláris hidrogénhidak erősödésének növekedését jelenti. Megállapítható, hogy az anyag felületén az OH adszorpció a Na ionok hatására megnövekedett. Az $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ között megjelenő, az Si—O kötésre jellemző intenzív, széles sáv a sóoldatokkal kezelt mintáknál kiszélesedik, majd két abszorpciós csúcs jelenik meg. Ebből arra következtethetünk, hogy a kristályosodás mértéke csökkent, a kristályos anyag egy része amorf anyaggá alakul át. Ez a folyamat a Na ionok relatív mennyiségének növelésével mind erősebbé válik.



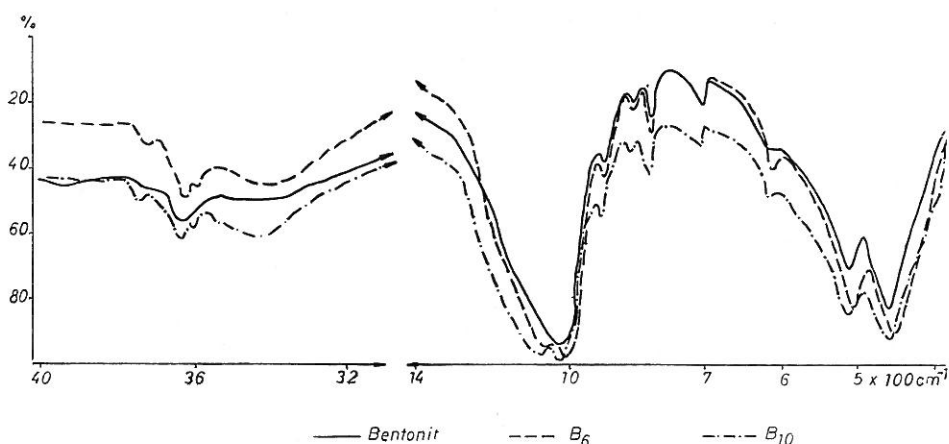
I. ábra

0,1 ionerősségű oldattal kezelt bentonit minták infravörös spektruma. Vízszintes tengely: hullámszám, cm^{-1} . Függőleges tengely: az abszorpció mértéke, %

2. Bentonit minták: 0,05 ionerősségű oldattal kezelve (2. ábra).

Az OH kötésekre jellemző sávok a nagy relatív Na tartalmú oldattal kezelt mintánál növekedést mutatnak. A spektrumsáv elhúzódik, nem egy határozott hullámszámnál jelentkezik, ami arra enged következtetni, hogy az OH ionok mennyisége az adszorpció hatására a felületen megnövekedett. Az 1050 cm^{-1} -nál jelentkező abszorpciós sáv itt is felszakad, tehát amorf anyag képződése megy végbe.

Összehasonlítva a nagyobb ionerősségű oldattal kezelt minták spektrumával, itt a változás kisebb mértékű. Tehát a bentonit mintáknál a kezelések hatására a kristályosodottság mértéke csökkent, amorf anyag keletkezett, ezzel egyidőben az OH adszorpció megnövekedett, ami arra enged következtetni, hogy a Na ionok hatására az abszorbens kristályosodottságában változás állt be.



2. ábra

0,05 ionerősségű oldattal kezelt bentonit minták infravörös spektruma. Vízszintes tengely: hullámszám, cm^{-1} . Függőleges tengely: abszorpció mértéke, %

3. Illit minták: 0,1 ionerősségű oldattal kezelve (3. ábra).

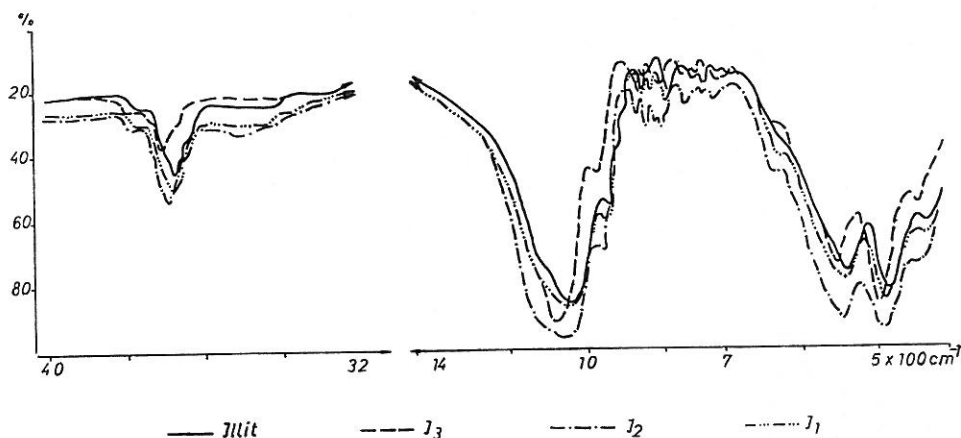
Az OH abszorpciós sáv a kezelések hatására egyértelműen erősödik. Az abszorpciós érték növekedése azt mutatja, hogy az illit kristályrácsban növekedett az OH kötések száma. A spektrum nem válik olyan diffúzzá, mint a bentonit esetében, tehát a hidratáció növekedés megállapítható az abszorpciós értékek növekedéséből. Az Na ionok hatására a hidratáció egyértelmű növekedést mutat. Az Si—O kötésre jellemző abszorpciós sáv itt is kiszélesedik, tehát a kristályrácsban változás állt be, amely azonban nem olyan nagymértékű, mint bentonit esetében. A sáv kiszélesedése és a maximum eltolódása a nagyobb frekvenciák felé a kristályos fázis mennyiségének csökkenését jelenti. Ilyenkor az SiO_4 tetraéderek eltorzulása következtében szimmetriacsökkenés áll elő, ami az aszimmetrikus vegyértékrezgés elfajulását csökkenti, és ez okozza a sáv kiszélesedését.

$850\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ tartományban levő változások az adszorbeált kationok hatására keletkeznek. Az agyagásványok felületén adszorbeálódott kationok egy része kémiai kölcsönhatásba lép a felület atomjaival, újabb kémiai kötések keletkeznek, amelyek egy meghatározott értéknél infravörös abszorpciós sávot adnak.

4. Illit minták: 0,05 ionerősségű oldattal (4. ábra).

A kezelőoldat ionerősségének csökkenésével csökken az illit hidratációja és az OH abszorpciós sáv helyzete nem változik olyan mértékben, mint a 0,1 ionerősségű oldattal kezelt mintáknál. Az Si kötés abszorpciós sávja is kisebb torzulást mutat.

A 800 m^{-1} tartomány körül levő abszorpciós sávok a 3. ábrán bemutatott spektrumhoz hasonló változást mutatnak. A kisebb ionerősségű oldat a felület

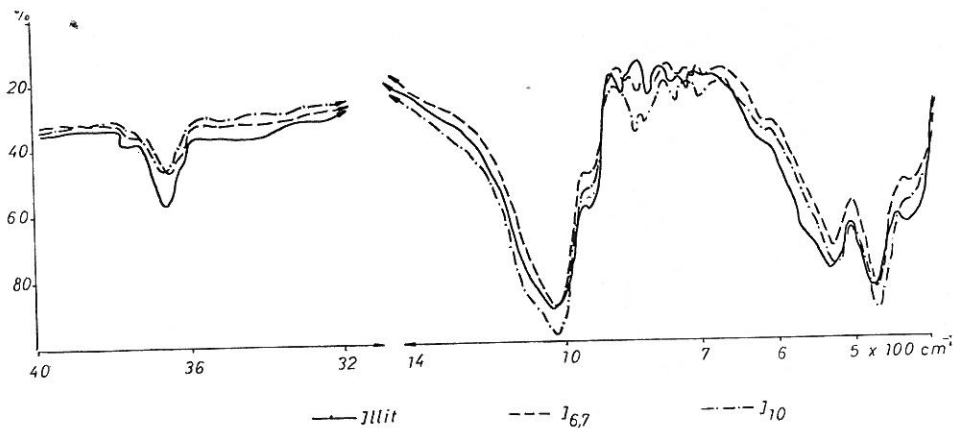


3. ábra

0,1 ionerősségű oldattal kezelt illit minták infravörös spektruma. Vízszintes tengely: hullámszám, cm^{-1} . Függőleges tengely: abszorpció mértéke, %

kémiai kötéseiben okozott változást, a kristályszerkezet változását nem eredményezte.

A feldolgozott spektrumok részletes további értékelése is lehetővé válik a kvantitatív mérés segítségével, amely még technikailag nehezen megoldható.



4. ábra

0,05 ionerősségű oldattal kezelt illit minták infravörös spektruma. Vízszintes tengely: hullámszám, cm^{-1} . Függőleges tengely: abszorpció mértéke, %

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy az infravörös spektroszkópia újabb adatokat szolgáltat az anyagásványok vizsgálatában. Az agyagásványok tulajdonságainak változásai nyomonkövethetők, az amorf anyag képződése, az abszorpciós kapacitás növekedése újabb oldalról figyelhető meg, ezzel a talajvizsgálat újabb műszeres méréssel bővül.

Köszönetet mondunk a Budapesti Műszaki Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén Dr. Kiss Józsefnének, aki az infravörös felvételek készítésében és értékelésében hasznos segítséget nyújtott.

Összefoglalás

Bentonit és illit mintákat különböző Ca és Na arányú 0,1 és 0,05 ion-erősségű oldattal kezeltünk, majd infravörös spektrométerrel felvett spektrum alapján értékeltük a kísérleteket.

A mérések során megállapítást nyert, hogy a bentonit minták kristályosodási mértéke csökkent a kezelés hatására, s bizonyos mennyiségű amorf anyag keletkezett.

Az illit mintáknál az amorf anyag képződése kisebb mértékű, az illit jobban ellenállt a kezelésekre hatására beálló változásoknak. Az illit mintáknál a felületen létrejövő kémiai kötések kimutatása azt jelenti, hogy az abszorpciós komplexum jelentősen változott a kezelésekre hatására.

Az infravörös spektrumok kiértékelésével újabb adatokat kaptunk az agyagásványok szerkezetváltozásaira, valamint az alkalmazott módszer a korábbi kation adszorpciós vizsgálatok nyomonkövetésére, azok eredményeinek mélyebb értékelésére ad lehetőséget.

Irodalom

- [1] DARAB, K. & RÉDLY, L.-NÉ: Kalcium és nátrium ion kicserélődési adszorpciójának vizsgálata, különös tekintettel a szikes talajok tulajdonságaira. *Agrokémia és Talajtan* **16**, 575–594. 1967.
- [2] FRIPIAT, J. J. & CHAUSSIDON, J.: Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **64**, 1234–1241. 1960.
- [3] LEONARD, A. & SUZUKI, S.: Structure and properties of amorphous silicoaluminas. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **68**, 2608–2617. 1964.
- [4] WADA, K. & GREENLAND, D. J.: Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of amorphous constituents in soil clays. *Clay Minerals* **8**, 241–254. 1970.

Érkezett: 1972. január 25.

Structural Changes of Illite and Montmorillonite Studied by Infrared Spectrophotometry

I. TÖRÖK

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest (Hungary)

Summary

For the study of the structural changes of clay minerals infrared spectrophotometry can be applied. The characteristic spectra of clay minerals can provide considerable informations about the rate of crystallization, the amount of amorphous substances

and the rate of hydration. Changes in the absorption complex which cannot be measured by X-ray or any other techniques, can be analysed by infrared spectrophotometry.

Bentonite and illite samples were treated with 0.1 and 0.05 mol/l Ca : Na solutions. After the equilibrium the solid phase was separated, and after alcoholic washing it was air-dried. The infrared spectra was determined by Zeiss UR-10 photometer, using the KBr techniques. 2 mg was grinded and mixed homogeniously with 1 g KBr and pressed into pellets at 250 atm. The infrared spectra of untreated bentonite and illite samples were also determined and taken as a comparative basis for the interpretation of spectra. On the basis of the interpreted infrared spectra the following conclusions can be drawn:

The rate of crystallization in bentonite samples decreased during the treatments and a certain amount of amorphous substance was formed.

In the case of illite samples the absorption band, characteristic for the OH group, became rather well expressed, indicating that OH bands formed in the crystal lattice. The Si—O absorption band became wider, but didn't form two bands as in the case of bentonite. It means that the rate of amorphous substance formation was lower.

On the basis of the analyses it can be stated that valuable additional data can be obtained concerning the structure of clay minerals by infrared spectrophotometry.

Table 1. Analytical data of treated illite and bentonite samples. (1) Number of sample. (2) Ionic strength, mol/l. (3) C : Na ratio.

Figure 1. Infrared spectra of bentonite samples treated with 0.1 mol/l solution. Horizontal axis: Wave number, cm^{-1} . Vertical axis: Absorption, %.

Figure 2. Infrared spectra of bentonite samples treated with 0.05 mol/l solution. Horizontal axis: Wave number, cm^{-1} . Vertical axis: Absorption, %.

Figure 3. Infrared spectra of illite samples treated with 0.1 mol/l solution. Horizontal axis: Wave number, cm^{-1} . Vertical axis: Absorption, %.

Figure 4. Infrared spectra of illite samples treated with 0.05 mol/l solution. Horizontal axis: Wave number, cm^{-1} . Vertical axis: Absorption, %.

Changements structuraux de l'illite et montmorillonite étudiés par spectrophotométrie infrarouge

I. TÖRÖK

Institut National pour la Qualification des Produits Agraires, Budapest (Hongrie)

Résumé

Les changements dans les structures des minéraux argileux peuvent être suivis avec des méthodes à spectrophotométrie infrarouge.

Les spectres caractéristiques des minéraux argileux donnent des informations importantes concernant la mesure de cristallisation et d'hydratation ainsi que la quantité des matières amorphes. Les changements du complexe absorbant qui ne sont pas mesurables avec les autres méthodes, p. ex. celle aux rayons X, peuvent être analysés par la spectrométrie infrarouge.

Des échantillons de bentonite et illite ont été traités avec des solutions de Ca : Na à 0,1 et 0,05 mol/l. Après équilibration la phase solide était séparée et lavée avec de l'alcool puis séchée à l'air. Les spectres infrarouges étaient déterminés avec la technique à KBr à l'aide d'une photomètre Zeiss UR-10. 2 mg du minéral argileux à examiner était uniformément broyé et homogénéisé avec 1 g de KBr, ensuite pressé dans des pastilles sous pression de 250 atmosphères. Nous avons aussi déterminé les spectres infrarouges de la bentonite et de l'illite non traitées pour servir comme bases de comparaison chez l'interprétation des spectres.

A base des spectres reçues on pouvait tirer les conclusions suivantes:

Pendant les traitements la mesure de cristallisation est diminuée dans les échantillons de bentonite et une certaine quantité de matière amorphe s'est produite.

En cas des échantillons d'illite, la bande d'absorption caractéristique aux groupes de OH est devenue plus prononcée montrant la présence de ceux-ci dans les réseaux cristallins. La bande d'absorption de Si—O était plus large mais il n'y sont pas apparues 2 bandes comme en cas de bentonite indiquant que la formation de la matière amorphe était plus faible.

En résumant, on peut établir que l'analyse avec la méthode à spectrométrie infrarouge fournit des données supplémentaires concernant la structure des minéraux argileux.

Tableau 1. Analyse des échantillons d'illite et de bentonite traités. (1) No. de l'échantillon. (2) Intensité ionique, mol/l. (3) Rapport Ca/Na.

Fig. 1. Spectre infrarouge des échantillons de bentonite traités avec des solutions de 0,1 mol/l. Axe horizontal: Nombre des ondes, cm^{-1} . Axe vertical: absorption, %.

Fig. 2. Spectre infrarouge des échantillons de bentonite traités avec des solutions de 0,05 mol/l. Axe horizontal: Nombre des ondes, cm^{-1} . Axe vertical: absorption, %.

Fig. 3. Spectre infrarouge des échantillons d'illite traités avec des solutions de 0,1 mol/l. Axe horizontal: nombre des ondes, cm^{-1} . Axe vertical: absorption, %.

Fig. 4. Spectre infrarouge des échantillons d'illite traités avec des solutions de 0,05 mol/l. Axe horizontal: nombre des ondes, cm^{-1} . Axe vertical: absorption, %.

Изучение изменений структуры иллита и монтмориллонита инфракрасным спектрофотометром

И. ТЁРЁК

Государственный институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Методами инфракрасной спектрофотометрии можно проследить за изменениями структуры глинистых минералов.

Характерный спектр глинистых минералов хорошо показывает степень кристаллизации данного вещества, количество аморфного вещества, размер гидратации. С помощью инфракрасного спектрометра можно наблюдать изменения, наступающие в поглощающем комплексе, которые рентгеновским или другими методами измерить невозможно.

Бентонит и иллит обрабатывали растворами при различном соотношении ионов кальция и натрия, ионной силой 0,05, 0,1. После наступления равновесия отделили твердую фазу, затем промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Инфракрасную съемку проводили КВГ техникой, фотометром Цейсс UR-10. 2 мг материала равномерно перемешивали с 1 гр КВГ, затем при давлении 250 атм прессовали в пастилку. Снимали спектр необработанного бентонита и иллита и при оценке сравнивали с ним спектр обработанных образцов.

На основании проведенных измерений пришли к следующим выводам:

Степень кристаллизации образцов бентонита снижается по мере обработки, образуются определенное количество аморфного вещества.

У образцов иллита усилилась полоса адсорбции, характерная для ОН связи, что указывает на возникновение в кристаллической решетке связей ОН. Адсорбционная полоса связи Li—O расширяется, но второй полосы не образуется, как это было в случае бентонита, таким образом образование аморфного вещества проходит в незначительной степени.

Подводя итоги, можно сказать, что метод инфракрасной спектроскопии, наряду с другими методами, дал новые результаты в области исследования глинистых минералов.

Табл. 1. Данные обработки образцов иллита и бентонита. (1) Номер образца. (2) Ионная сила в моль/л. (3) Соотношение кальция и натрия.

Рис. 1. Инфракрасный спектр образцов бентонита, обработанных раствором с ионной силой в 0,1. По горизонтальной оси: длина волны, см^{-1} . По вертикальной оси: степень адсорбции, %.

Рис. 2. Инфракрасный спектр образцов бентонита, обработанных раствором с ионной силой в 0,5. По горизонтальной оси: длина волны, см^{-1} . По вертикальной оси: степень адсорбции, %.

Рис. 3. Инфракрасный спектр образцов иллита, обработанных раствором с ионной силой в 0,1. По горизонтальной оси: длина волны, см^{-1} . По вертикальной оси: степень адсорбции, %.

Рис. 4. Инфракрасный спектр образцов иллита, обработанных раствором с ионной силой в 0,05. По горизонтальной оси: длина волны, см^{-1} . По вертикальной оси: степень адсорбции, %.